



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **91420232.0**

(51) Int. Cl.⁵ : **D02G 3/38, D02G 3/40**

(22) Date de dépôt : **08.07.91**

(30) Priorité : **13.07.90 FR 9009398**

(43) Date de publication de la demande :
15.01.92 Bulletin 92/03

(84) Etats contractants désignés :
AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(71) Demandeur : **SA SCHAPPE**
F-01800 Charnoz (FR)

(72) Inventeur : **Guevel, Jean**
La Perrinche
F-01440 Viriat (FR)
Inventeur : **François, Marc**
21 Chemin de la Bressonnière
F-69260 Charbonnières-les-Bains (FR)
Inventeur : **Bontemps, Guy**
76 rue Centrale
F-01970 Tenay (FR)

(74) Mandataire : **Maureau, Philippe et al**
Cabinet GERMAIN & MAUREAU BP 3011
F-69392 Lyon Cédex 03 (FR)

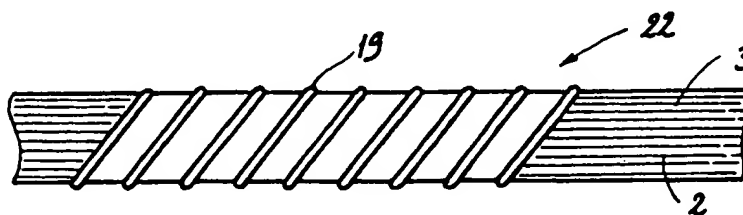
(54) **Fil hybride pour matériaux composites à matrice thermoplastique et procédé pour son obtention.**

(57) Ce fil hybride du type comprenant un mélange intime de filés de fibres de renfort et de filés de fibres matrices thermoplastiques, chacun des filés de fibres ayant été obtenu par craquage selon un étirage lent et progressif de multifilaments.

Selon l'invention, après étirage les fibres parallèles (2, 3) sont guipées par un filament continu (19) de matière thermoplastique.

Application à la réalisation des pièces embouties à chaud.

FIG. 4



La présente invention a pour objet un fil hybride pour matériaux composites à matrice thermoplastique, constituée de fibres thermoplastiques, ainsi que son procédé d'obtention.

Dans les procédés actuels utilisés pour la fabrication de ces types de matériaux composites, les fibres de renfort (carbone, aramide ou verre), qui se trouvent généralement sous forme de multifilaments, sont tissées alternativement avec des multifilaments de fibres matrices thermoplastiques.

Ces fibres matrices thermoplastiques appartiennent aux familles classiques :

- Polyéther éther cétone (PEEK),
- Polysulfure de phénylène (PPS),
- Polyétherimide (PEI),
- Polyéthersulfone (PES),
- Polyamide.

Cette technique de fabrication présente de multiples inconvénients parmi lesquels on peut citer :

- une mauvaise mouillabilité,
- un taux de vide important,
- un délaminage des fibres de renfort.

Une autre technique consiste à entremêler le multifilament de fibres de renfort avec le multifilament de fibres thermoplastiques, selon un procédé nommé COMINGLED.

Il existe également d'autres procédés, qui consistent à charger les fibres de renfort par une matrice pulvérulente thermoplastique, dont l'extérieur comporte une gaine fondue qui contient la poudre. On trouve également des procédés d'imprégnation par voie solvant, dont la mise en oeuvre est problématique, en particulier pour la sécurité des travailleurs et de l'environnement. Des inclusions de solvants résiduels dans le composite sont également préjudiciables à une bonne tenue au feu.

Ces différentes techniques possèdent en commun des inconvénients importants dans différents domaines :

- Coût de réalisation des fils,
- Difficultés au tissage ou tressage ou U.D.,
- Impossibilité de réaliser des pièces de formes complexes, car indéformabilité du réseau de fibres de renfort continues.

Il est connu, par le brevet français 2 634 790 au nom de la Demanderesse, de réaliser un fil hybride pour matériaux composites à matrice thermoplastique, par un mélange intime de fibres de renfort et de fibres matrices thermoplastiques, qui ont préalablement subi indépendamment les unes des autres une opération de craquage selon un étirage lent et progressif de multifilaments.

Le ruban final obtenu est ensuite soumis aux opérations classiques de filature de fibres longues : passage sur banc à broches, filature proprement dite, bobinage, assemblage et retordage.

Les filés ainsi obtenus sont aptes à être transformés par tissage, tricotage ou tressage pour l'obtention de matériaux composites présentant de nombreux avantages par rapport aux matériaux du même type obtenus selon les procédés de la technique antérieure.

Ces avantages sont les suivants :

- une très bonne mouillabilité des fibres de renfort,
- un très faible taux de vide,
- une drapabilité des surfaces textiles permettant le moulage des surfaces développables ou non ;
- une très bonne isotropie du matériau dans la direction des fibres de renfort,
- une excellente résistance au délaminage. En fait, le matériau se présente comme un solide monolithique qui a "oublié" sa structure initiale stratifiée.

Le composite obtenu présente, en outre, de très bonnes aptitudes à l'estampage à chaud.

Le document DE-A-2 407 357 décrit un fil destiné au textile d'habillement obtenu à partir d'un faisceau de fibres végétales ou animales (coton, laine) en mélange intime avec du polyester ou du polyamide. La technique de filature par guipage est ici utilisée pour améliorer de façon très sensible la vitesse de production. Ce fil comporte un filament de guipage qui est de même nature que la fibre synthétique en mélange pour des raisons d'affinité de teinture. Ce filament de guipage qui fait partie intégrante du fil et reste présent dans le vêtement obtenu, a également pour fonction de conférer une stabilité dimensionnelle au vêtement et de limiter le froissement du tissu.

Le but de l'invention est de fournir un fil hybride possédant toutes les qualités du fil du document FR-A-2 634 790, mais possédant en outre une excellente déformabilité permettant la réalisation, à partir d'une nappe textile obtenue avec le fil selon l'invention, de pièces embouties à chaud présentant des formes profondes, sans rupture et sans formation de plis préjudiciables à l'homogénéité de telles pièces.

A cet effet, le fil hybride qu'elle concerne, du type comprenant un mélange intime de filés de fibres de renfort et de filés de fibres matrices thermoplastiques, chacun des filés de fibres ayant été obtenu par craquage selon

un étirage lent et progressif de multifilaments, est caractérisé en ce que, après étirage les fibres parallèles sont guipées par un filament continu de matière thermoplastique.

La structure du fil selon l'invention permet d'utiliser un faisceau de fibres organiques ou inorganiques de très haut module pour constituer un fil dont chaque élément fibreux reste rectiligne, ce qui évite de mettre en oeuvre une torsion induisant des contraintes internes dans les fibres. En outre, l'utilisation d'un filament de fibre thermoplastique pour réaliser le guipage, permet d'assurer la tenue du fil pendant l'opération de transformation du fil en surface textile, par tissage ou tricotage par exemple, tandis que lors de la transformation de la surface textile en composite, le filament de guipage ainsi que les fibres thermoplastiques du noyau fondent en libérant la masse de fibres de haut module qui constitue un renfort parfaitement libre de toute contrainte. Il ne subsiste plus dans le composite qu'un réseau de ces fibres de renfort, noyé dans la matière organique qui a fondu. On ne trouve donc pas trace du filament de guipage dans le composite final.

Il est à noter que dans le fil dans l'invention les fibres sont traitées par craquage, tandis que dans les techniques traditionnelles les fibres organiques subissent une opération de coupage.

Avantageusement, le filament continu de matière thermoplastique assurant le guipage est de même nature que les fibres de matière thermoplastique, et représente entre 10 et 25 % du volume total de matière thermoplastique que contient le fil.

Selon une autre caractéristique, ce fil comprend de 50 à 55 % de fibres de renfort pour 50 à 45 % de fibres thermoplastiques.

Les fibres de renfort sont choisies parmi les fibres de carbone, d'aramide ou de verre tandis que les fibres matrices thermoplastiques sont choisies parmi les fibres de polyéther éther cétone (PEEK), polysulfure de phénylène (PPS), polyéthersulfone (PES), polyétherimide (PEI), ainsi que parmi les autres fibres connues dans ce but, telles que polyamides et polyimides.

La déformabilité d'un matériau composite obtenu à partir de ce fil est excellente, compte tenu de la très grande faculté de glissement des fibres de renfort entre elles, pendant le moulage, c'est-à-dire lorsque les fibres thermoplastiques ont fondu.

Cet avantage résulte de la discontinuité des fibres de renfort et du non-liage entre elles par une torsion sur le fil d'origine. Ces caractéristiques de déformabilité sont obtenues sans nuire aux autres caractéristiques, et notamment aux caractéristiques mécaniques.

Un tel fil est donc particulièrement adapté pour la réalisation de pièces complexes dans les domaines de l'industrie, de l'automobile et de l'aéronautique notamment pour les pièces d'habillage intérieur des cabines d'avions et d'hélicoptères.

Un procédé d'obtention de ce fil hybride consiste tout d'abord à soumettre des multifilaments de fibres de renfort et des multifilaments de fibres matrices à des processus séparés de craquage par étirage lent et progressif, à assembler les rubans de fibres discontinues ainsi obtenus sur une machine d'étrirage de type intersecting, le ruban sortant de cette machine d'étrirage étant assemblé sur une autre machine d'étrirage avec des rubans identiques, cette opération étant répétée à plusieurs reprises, afin d'obtenir le mélange le plus intime possible, à soumettre le ruban obtenu à un étirage dans un système de laminage, et enfin à faire passer le faisceau de fibres discontinues, mélangées et parallèles, à l'intérieur d'une broche creuse portant un filament continu de matière thermoplastique, pour réaliser le guipage du faisceau de fibres par le filament continu.

Compte tenu de la faible cohésion des fibres, il est procédé à un laminage à une zone avec appui des fibres sur une seule lanière, avec un taux d'étrirage inférieur à 50 et une vitesse de défilement réduite de 50 % par rapport aux valeurs mises en oeuvre pour la transformation des fibres organiques.

De toute façon l'invention sera bien comprise à l'aide de la description qui suit d'un procédé d'obtention du fil hybride pour matériaux composites selon l'invention, en référence au dessin schématique annexé dans lequel :

Figure 1 est un diagramme de longueurs des fibres ayant été soumises à l'opération de craquage ;

Figure 2 est une vue très schématique de l'installation de craquage des fibres ;

Figure 3 est une vue très schématique d'une installation de mélange des fibres craquées conduisant à l'obtention d'un ruban de filés de fibres hybrides selon l'invention ;

Figure 4 est une vue schématique de la structure du fil selon l'invention ;

Figure 5 est une vue du dispositif de filage.

Le fil selon l'invention contient des fibres de renfort qui sont désignées par la référence générale 2, et des fibres de matrice en matériau thermoplastique désignées par la référence générale 3.

Des multifilaments de fibres matrices sont soumis à une opération de craquage à l'aide d'une installation schématisée à la figure 2. Des multifilaments de fibres de renfort sont également soumis à une opération de craquage à l'aide d'une installation de même type. Cette installation représentée à la figure 2 comprend des bobines 10 destinées à l'alimentation en câbles de multifilaments. Ces câbles sont soumis à une opération de craquage par étirage et rupture contrôlés, par passages successifs dans des zones 11, 12, 13 et 14, les vitesses

des zones d'étirage 11, 12 et des zones de craquage 13, 14 augmentant progressivement de la zone 11 à la zone 14 ce qui permet d'obtenir à la sortie un ruban de fibres discontinues dont la longueur moyenne est parfaitement maîtrisée. Cette longueur est illustrée sur le diagramme de la figure 1 dans lequel figurent en ordonnées les longueurs de fibres en millimètres, et en abscisses la population des fibres, exprimé en pourcentage du nombre de fibres de cette population. Des installations distinctes du type de celles représentées à la figure 2 sont utilisées pour obtenir d'une part des rubans de fibres discontinues de renfort 2 et d'autre part, des rubans de fibres discontinues de matrice thermoplastique 3.

Ces rubans 2 et 3 sont ensuite amenés, par des moyens connus en soi à un dispositif de mélange représenté à la figure 3. Ce dispositif consiste en une installation comportant une zone d'étirage 15 du type intersecting, qui permet d'obtenir, à la sortie, un ruban non homogène 4 de fibres de renfort 2 et de fibres matrice 3 mélangées, qui comporte des "traces" de chacun des composants.

Chaque ruban 4 ainsi obtenu est, à la sortie de cette machine, assemblé sur une machine similaire avec dix autres rubans identiques. Cette opération est répétée à plusieurs reprises, généralement quatre fois, ce qui permet d'obtenir des filés de fibres hybrides dans des proportions finales désirées de fibres de renfort et de fibres thermoplastiques. Ces proportions varient en fonction des caractéristiques des fibres matrices thermoplastiques, et en particulier de leur viscosité à chaud. Toutefois les proportions respectives de fibres de renfort et de fibres matrices thermoplastiques sont de l'ordre respectivement de 53 % et de 47 %.

Le ruban obtenu est ensuite soumis à une opération de filature dite filature par guipage sur un système de laminage fibres longues, tel que montré à la figure 5. Les fibres de renfort et de matrice, mélangées intimement sont soumises à un étirage dans un système de laminage conventionnel, 16, 17, de type S.K.F. ou SUESSEN. Au point de délivrance 18, les fibres parallèles sont guipées par un multifilament continu 19 de même nature que la fibre matrice utilisée. Le filament 19 est porté par une broche creuse 20, à l'intérieur de laquelle passe le faisceau de fibres discontinues mélangées parallèles, guipé par le filament de résine. Le fil complet guipé 22 est alors pris en charge dans des cylindres de réception 23. La structure du fil équipé 22 ressort notamment de la figure 4.

Dans ces conditions, est obtenu un réseau de fibres discontinues de renfort et de matrice parfaitement rectiligne. Ce fil possède un avantage très important si on le compare à la technique de filature base fils tordus. En effet, dans cette dernière technique les fibres sont déformées en hélices, et sont donc soumises à une contrainte composée, cisaillement et traction, qui altère très sensiblement les propriétés mécaniques des composites obtenus.

Les filés selon l'invention sont aptes à être transformés par tissage, tricotage ou tressage pour l'obtention de matériaux composites présentant d'excellentes caractéristiques de mouillabilité, un très faible taux de vide, une très bonne isotropie dans la direction des fibres de renfort, une excellente résistance au délaminage, et une excellente capacité de déformation par glissement des fibres de renfort entre elles, après ramollissement des fibres thermoplastiques.

Le tableau I compare les propriétés de différents matériaux composites réalisés à partir d'un mélange de fibres de renfort à base de carbone, et de fibres matrices thermoplastiques à base de polysulfure de phénylène (PPS).

Les échantillons portant les références une à six, appartiennent à la famille des composites à renfort discontinu, en technique fibres longues craquées et tordues. Les références SAMPE et composites n° 3 correspondent à la technique fil continu entremêlé (COMINGLED).

Ce tableau montre l'existence de légères différences dans les taux de fibres. Les densités sont également très voisines. Par contre on note un taux de vide très bas pour le fil hybride selon l'invention ce qui montre que le composite obtenu est très homogène. Les caractéristiques mécaniques du fil selon l'invention sont très voisines de celles des autres fils que ce soit au niveau module et contrainte de rupture en flexion ou en traction.

Les tests de déformabilité font, pour leur part apparaître un avantage très net pour le fil selon l'invention.

Comme il ressort de ce qui précède l'invention apporte une grande amélioration à la technique existante en fournissant un fil hybride possédant non seulement d'excellentes caractéristiques mécaniques, mais encore une parfaite déformabilité.

Comme il va de soi l'invention ne se limite pas aux seules compositions de ce fil décrites ci-dessus à titre d'exemples, elle en embrasse au contraire toutes les variantes.

TABLEAU I

References échantillons	Taux de fils en volume %	Densité g/cm2	Taux de vide %	FLEXION Contrainte rupture (GPa)	Module (GPa)	Cisaillement Contrainte rupture (MPa)	TRACTION Contrainte rupture (GPa)	Module (GPa)
1	56	1,60	1,2	0,94	53,5	-	-	-
2	56,7	1,60	0,9	0,86	65,4	-	-	-
3	58,2	1,61	0,1	-	-	57,3	-	-
4	56	1,60	0,4	-	-	59,3	-	-
5	56,7	1,62	0,9	-	-	-	0,96	44,7
6	58,9	1,62	0,9	-	-	-	0,89	44,7
SANPE, Jal Jan-Feb 88 p 8-10 *	51 53	1,54 1,58	1,6 0,5	1,19 1,34	91,6 99,9	- -	1,43 1,59	120,6 122,6
Composite N° 3-Mai- Juin 1986 - p 121-128 **	56	-	-	1,4	126	-	1,2	-
Fil hybride selon l'invention	53	1,58	0,5	1,20	95	65	1,35	110

Revendications

- 5 1) Fil hybride pour matériaux composites à matrice thermoplastique, du type comprenant un mélange intime de filés de fibres de renfort et de filés de fibres matrices thermoplastiques, chacun des filés de fibres ayant été obtenu par craquage selon un étirage lent et progressif de multifilaments, caractérisé en ce que, après étirage les fibres parallèles (2, 3) sont guipées par un filament continu (19) de matière thermoplastique.
- 2) Fil hybride selon la revendication 1, caractérisé en ce que le filament continu (19) de matière thermoplastique assurant le guipage est de même nature que les fibres (3) de matière thermoplastique.
- 10 3) Fil hybride selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le filament thermoplastique (19) de guipage représente entre 10 et 25 % du volume total de matière thermoplastique que contient le fil.
- 4) Fil hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend de 50 à 55 % de fibres de renfort (2) pour 50 à 45 % de fibres thermoplastiques (3).
- 15 5) Fil hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les fibres de renfort (2) sont choisies parmi les fibres de carbone, d'aramide ou de verre.
- 6) Fil hybride selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les fibres matrices thermoplastiques (3) sont choisies parmi les fibres de polyéther cétone (PEEK), polysulfure de phénylène (PPS), polyéthersulfone (PES), polyétherimide (PEI), ainsi que parmi les autres fibres connues dans ce but, telles que polyamides et polyimides.
- 20 7) Procédé d'obtention d'un fil hybride pour matériaux composites à matrice thermoplastique, caractérisé en ce qu'il consiste tout d'abord à soumettre des multifilaments de fibres de renfort et des multifilaments de fibres matrices à des processus séparés de craquage par étirage lent et progressif, à assembler les rubans de fibres discontinues (2, 3) ainsi obtenus sur une machine d'étirage de type intersecting, le ruban (4) sortant de cette machine d'étirage étant assemblé sur une autre machine d'étirage avec des rubans identiques, cette opération étant répétée à plusieurs reprises, afin d'obtenir le mélange le plus intime possible, à soumettre le ruban obtenu à un étirage dans un système de laminage (16, 17), et enfin à faire passer le faisceau de fibres discontinues, mélangées et parallèles, à l'intérieur d'une broche creuse (20) portant un filament continu (19) de matière thermoplastique, pour réaliser le guipage du faisceau de fibres (2, 3) par le filament continu (19).
- 30

35

40

45

50

55

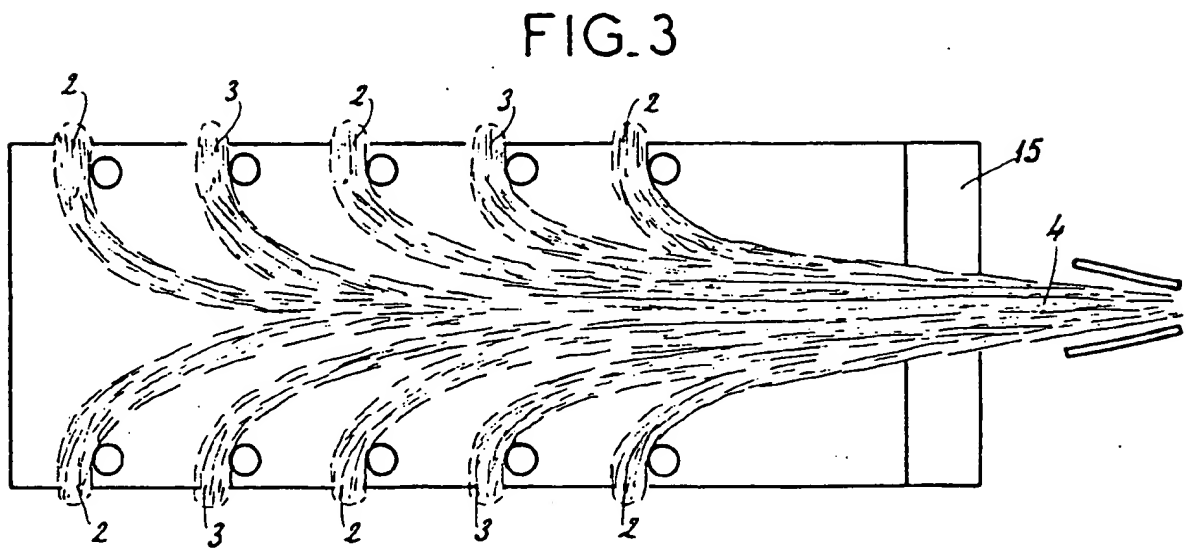
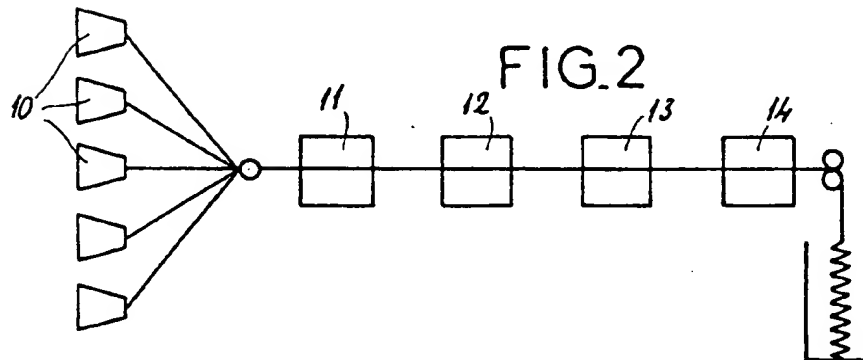
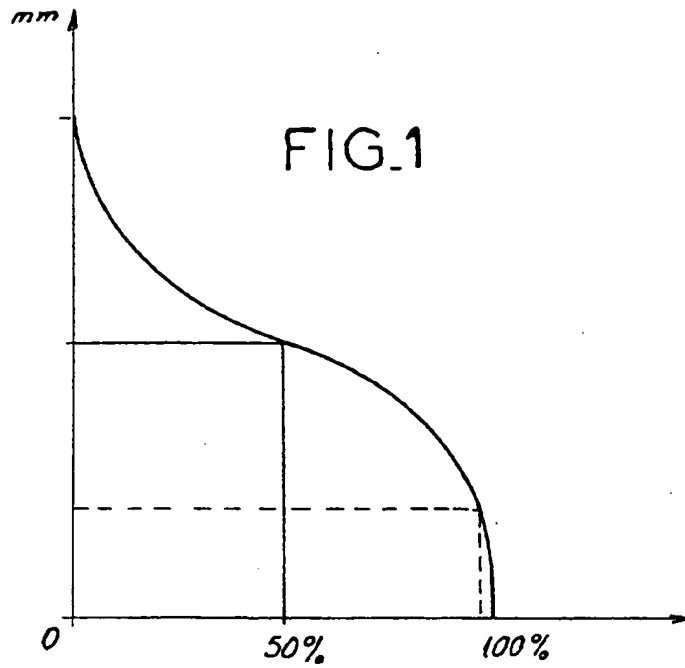


FIG. 4

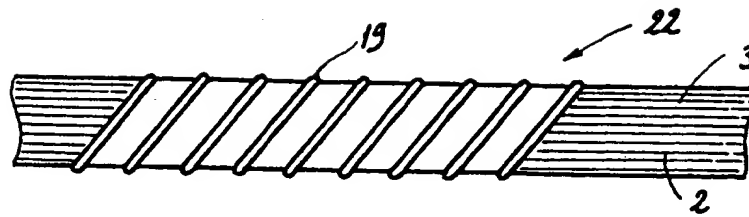
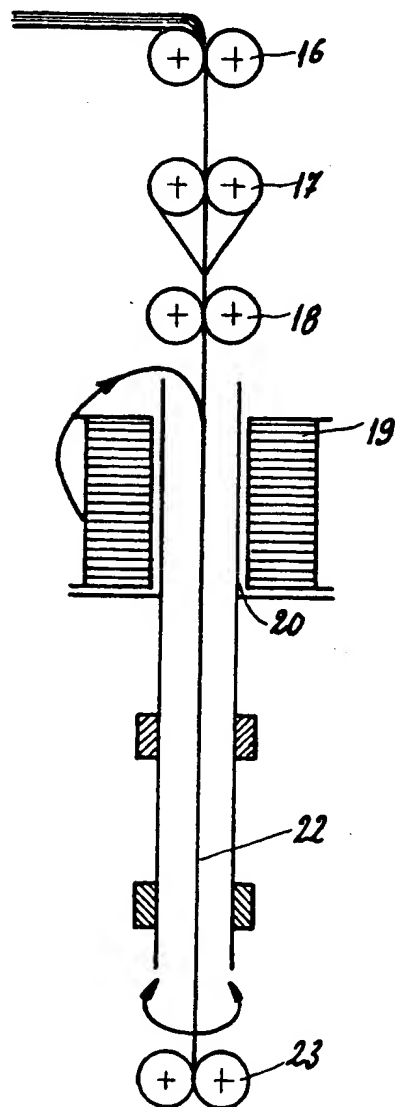


FIG. 5





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 91 42 0232

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
Y,D	EP-A-0 354 139 (SA SCHAPPE) * le document en entier *	1,5-7	D02G3/38 D02G3/40
Y,D	DE-A-2 407 357 (SPANCO YARNS INC.) * page 4, ligne 34 - page 5, ligne 21 * * page 6, ligne 32 - page 7, ligne 10 * * page 8, ligne 27 - ligne 36; figures 1-3 *	1,5-7	
A	EP-A-0 156 600 (CELANESE CORPORATION) * revendications 1-5,7; figures 1,2 *	1,7	
A	US-A-3 631 667 (ALFRED MARZOCCHI) * colonne 4, ligne 26 - ligne 41 * * colonne 5, ligne 38 - ligne 50; figures 1,3,11 *	1,7	
A	MELLIAND TEXTILBERICHTE INTERNATIONAL vol. 67, no. 11, Novembre 1986, HEIDELBERG DE pages 774 - 777; JOACHIM FISCHER: 'Spinnsystem zur Herstellung von Parallelgarnen' * page 774, ligne 39 - ligne 62 *	1,7	
A	EP-A-0 351 201 (HOECHST CELANESE CORPORATION) * page 10, ligne 35 - page 11, ligne 9; revendications 1-4; figure 1 *	2-6	D02G D01G
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 29 OCTOBRE 1991	Examinateur TAMME H. -M, N.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons Δ : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03.92 (P0400)

THIS PAGE BLANK (USPTO)